

#2
6-10-01

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yukihiro NAKANO, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: WATER-BASED INK COMPOSITION

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

10866 U.S. PTO
09/900172
07/09/01

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY

Japan

APPLICATION NUMBER

2000-209012

MONTH/DAY/YEAR

July 10, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
 - ☐ are submitted herewith
 - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland

Registration Number 21,124



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

#2
8-10-01



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 7月10日

出願番号

Application Number:

特願2000-209012

出願人

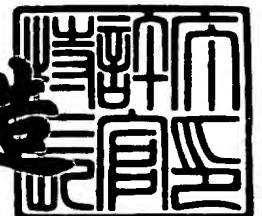
Applicant(s):

花王株式会社

2001年 5月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3042868

【書類名】 特許願

【整理番号】 KAP00-0710

【提出日】 平成12年 7月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

 【氏名】 仲野 幸弘

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

 【氏名】 志賀 史英

【特許出願人】

 【識別番号】 000000918

 【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100095832

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 細田 芳徳

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 050739

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9909457

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水性インク組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 2 価以上の多価酸、イオン性ポリマー及び着色剤を含有する水性インク組成物。

【請求項 2】 更に、20℃における水への溶解度が10重量%以上である 1 価の酸を含有する請求項 1 記載の水性インク組成物。

【請求項 3】 2 価以上の多価酸が蔞酸、マロン酸、ポリエチレンオキサイドジカルボン酸又はグリセリンジカルボン酸である請求項 1 又は 2 記載の水性インク組成物。

【請求項 4】 着色剤及びイオン性ポリマーが、水不溶性ポリマーに顔料又は染料を含有する水不溶性ポリマー粒子の水分散体である請求項 1 ～ 3 いずれか記載の水性インク組成物。

【請求項 5】 水不溶性ポリマーが（a）塩生成基含有モノマーと、（b）マクロマーと、（c）塩生成基含有モノマー及びマクロマーと共重合可能なモノマーを含むモノマー混合物を共重合させてなるビニルポリマーである請求項 1 ～ 4 いずれか記載の水性インク組成物。

【請求項 6】 更に、イオン性の水溶性ポリマー及び／又はイオン性のポリマーエマルジョンを含有する請求項 1、4 又は 5 記載の水性インク組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水性インク組成物に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

水性インク組成物の色材には、水溶性染料や顔料の水分散体が使用されている。しかし、水溶性染料の場合は、耐水性及び耐光性が悪い。また、顔料水分散体は、着色度が高いが、紙面での定着性が悪く、耐擦過性及び耐マーカ性が悪い。

【0 0 0 3】

そこで、耐水性や定着性を改善する目的で、色材として、染料又は顔料を水に不溶なポリマーに含有させたポリマー粒子水分散体を用いることが提案されている（特開平8-183920号公報、特開平10-140065 号公報等）。

【0 0 0 4】

しかしながら、十分に満足しうるレベルの耐水性や定着性を得るためには、水に不溶なポリマーを色材全体に対して通常40%以上使用する必要がある、そのためインク中の色材量を従来の水溶性染料や顔料分散体インクと同量にした場合、インク中における色素、即ち染料や顔料の含有量が少ないために印字濃度が低くなるという欠点がある。

【0 0 0 5】

そこで、印字濃度を高めるために染料又は顔料を含有したポリマー粒子をインクに多量に配合するという方法も考えられるが、この方法では、インクの粘度が上昇し、例えば、インクジェット記録用水性インクに用いる場合には、このインク粘度の上昇により、吐出不良を起こすおそれがあることから、インク中への染料又は顔料含有ポリマー粒子の配合量は必然的に制限される。

【0 0 0 6】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、印字濃度、耐水性、耐マーカ性及び耐擦過性に優れた水性インク組成物を提供することを課題とする。更に、本発明は、吐出性に優れたインクジェット記録用水系インクを提供することを課題とする。

【0 0 0 7】

【課題を解決するための手段】

本発明は、2価以上の多価酸、イオン性ポリマー及び着色剤を含有する水性インク組成物に関する。

【0 0 0 8】

【発明の実施の形態】

2価以上の多価酸及びイオン性ポリマーを水性インク組成物に用いた場合、主として印字濃度を著しく高めることができる。これは、水性インク組成物を紙面

上に吐出し、水性インク組成物が紙の中へ浸透していく過程において、紙面上で水が紙に吸収され、水性インク組成物が高濃度になっていく際に、水性インク組成物中に存在している、イオン性ポリマー及び／又は着色剤を含有するイオン性ポリマー粒子（以下、イオン性樹脂化合物という）が、2価以上の多価酸の影響によって早く強く凝集し、最終的に着色剤が紙面上に多く残るので、高い印字濃度が発現されることに基づくものと考えられる。

【0009】

一方、2価以上の多価酸及びイオン性ポリマーを水性インク組成物中に存在させると水性インク組成物の保存安定性が低下すること懸念される。しかし、水性インク組成物に含まれる2価以上の多価酸の種類若しくは濃度及びイオン樹脂化合物の種類若しくは濃度を調整することにより、その保存安定性を高めることができる。

【0010】

2価以上の多価酸は、イオン性ポリマーの中和剤として用いてもよく、あるいは1価又は2価以上の酸で中和された後に添加してもよい。保存安定性の観点から、多価酸を中和剤として用いるときには、中和度は30モル%以下が好ましく、20モル%以下がより好ましい。

【0011】

2価以上の多価酸としては、有機酸及び無機酸のいずれを用いてもよい。

【0012】

有機酸としては、例えば、蔞酸、マロン酸、グルタコン酸、グルタル酸、タルトロン酸、ピメリン酸、コハク酸、DL- リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、トリメリット酸、ポリエチレンオキサイド（ $n=2\sim60$ ）ジカルボン酸、グリセリンジカルボン酸、ポリグリセリン（ $n=2\sim10$ ）の2～10価のポリカルボン酸等が挙げられる。

【0013】

無機酸としては、例えば、炭酸、硫酸、スルホン酸、リン酸、二リン酸、トリポリリン酸、ホスホン酸等が挙げられる。

【0014】

多価酸の中では、20℃における水への溶解度が1重量%以上、好ましくは10重量%以上、より好ましくは50重量%以上の有機酸は、インクの分散安定性及び吐出安定性の観点から望ましい。この有機酸の好適な例としては、蔞酸、マロン酸、ポリエチレンオキサイド ($n=2\sim30$) ジカルボン酸、グリセリンジカルボン酸等が挙げられる。

【0015】

なお、水性インク組成物に、更に20℃における水への溶解度が10%以上の1価の酸を含有させた場合には、水性インク組成物の分散安定性がより一層向上させることができる。

【0016】

1価の酸としては、有機酸及び無機酸のいずれも用いることができる。

【0017】

1価の有機酸としては、例えば、酢酸、メトキシ酢酸、プロピオン酸、グルコン酸、グリコール酸、乳酸、ポリエチレンオキサイド ($n=2\sim60$) モノカルボン酸、グリセリンモノカルボン酸等が挙げらる。1価の無機酸としては、例えば、塩酸、硝酸、亜硝酸等が挙げられる。

【0018】

1価の酸の中では、吐出安定性の観点から、1価の有機酸が好ましく、特に酢酸、メトキシ酢酸、グルコン酸、グリコール酸、グリセリンモノカルボン酸及びポリエチレンオキサイド ($n=2\sim60$) モノカルボン酸が好ましい。

【0019】

なお、酸の添加により、水性インク組成物のpHが低下するため、インク容器、インクヘッド等のインクと接触する記録具部品の耐腐食性及び吐出性の観点から、水性インク組成物のpHが3～7、好ましくは3.5～5.5、更に好ましくは3.8～4.5となるように調整することが好ましい。

【0020】

水性インク組成物のpHは、例えば、2価以上の多価酸又は1価の酸の含有量や緩衝液の添加によって調整することができる。

【0021】

イオン性ポリマーは、水溶性ポリマーであってもよく、ポリマーエマルジョンであってもよい。ポリマーエマルジョンは、顔料及び／又は染料を含有していてもよい。ポリマーエマルジョンは、顔料及び／又は染料を含有していてもよい。

【 0 0 2 2 】

イオン性ポリマーとしては、2価以上の多価酸との併用で印字濃度を高める性質を有し、好ましくは吐出向上剤あるいは着色剤の定着向上剤として作用するものであることが好ましい。

【 0 0 2 3 】

イオン性ポリマーとしては、カチオン性ポリマー及びアニオン性ポリマーが挙げられる。それらの中では、2価以上の多価酸との共存による印字濃度の向上の観点から、カチオン性ポリマーが好ましい。イオン性ポリマーの代表例としては、ビニルポリマー、エステル系ポリマー、ウレタン系ポリマー等が挙げられる。これらの中では、ビニルポリマーが好ましい。

【 0 0 2 4 】

水性インク組成物におけるイオン性ポリマーの含有量は、吐出性を向上させ、印字濃度を高めることができるのであれば特に限定がないが、通常、0.01～20重量%、好ましくは0.05～10重量%、更に好ましくは0.1～8重量%であることが望ましい。

【 0 0 2 5 】

カチオン性ポリマーの原料モノマーとしては、カチオン性モノマーを用いることができる。

【 0 0 2 6 】

カチオン性モノマーの代表例としては、不飽和3級アミン含有モノマー、不飽和アンモニウム塩含有モノマー等が挙げられる。かかるモノマーの具体例としては、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-(N', N'ジメチルアミノプロピル)(メタ)アクリルアミド、ビニルピロリドン、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムメチルサルフェート、メタクリロイルオキシエチルジメチルエチルアンモニウムエチルサルフェート等が挙げられる。これらの中では、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートが好ま

しい。

【0027】

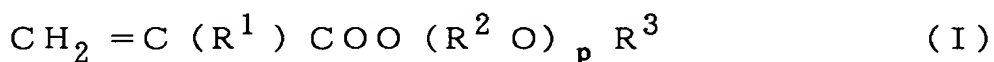
アニオン性ポリマーの原料モノマーとしては、アニオン性モノマーを用いることができる。アニオン性モノマーの代表例として不飽和カルボン酸モノマー、不飽和スルホン酸モノマー、不飽和リン酸モノマー等が挙げられ、これらの中では不飽和カルボン酸モノマーが好ましく、アクリル酸及びメタクリル酸がさらに好ましい。

【0028】

また、カチオン性ポリマー又はアニオン性ポリマーの原料モノマーとしては、カチオン性又はアニオン性モノマー以外にも、これらイオン性モノマーと共重合可能なモノマーを用いることができる。

【0029】

これらイオン性モノマーと共重合可能なモノマーとしては、炭素数1～30の脂環族基、芳香族基又はヘテロ原子を有していてもよい（メタ）アクリル酸エステル；スチレン、ビニルトルエン、2-メチルスチレン、クロロスチレン等のスチレン系モノマー；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等の水酸基含有モノマー；スチレンマクロマー、シリコーンマクロマー等のマクロマー；式（I）：



〔式中、 R^1 は水素原子又は炭素数1～4の低級アルキル基、 R^2 はヘテロ原子を有していてもよい炭素数1～30の2価の炭化水素基、 R^3 は水素原子又はヘテロ原子を有していてもよい炭素数1～30の1価の炭化水素基、 p は1～60の数を示す〕

で表されるアルキレンオキサイド基含有モノマー類等が挙げられる。なお、スチレンマクロマー及びシリコーンマクロマーについては、後述のビニルポリマーの（b）成分の説明の箇所で詳述する。

【0030】

式（I）において、好適なヘテロ原子としては、炭素以外の原子、より具体的には、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、窒素原子及びリン原子が好ましい。ま

た、炭化水素基としては、芳香族炭化水素基及び飽和又は不飽和の直鎖若しくは分岐鎖の脂肪族炭化水素基のいずれであってもよい。

【 0 0 3 1 】

R^2 の代表例としては、置換基を有していてもよい炭素数 6～30 の芳香族環、置換基を有していてもよい炭素数 3～30 のヘテロ環及び置換基を有していてもよい炭素数 1～30 のアルキレン基が挙げられ、これらの環又は基は 2 種以上を組合わせたものであってもよい。置換基としては、炭素数 6～29 の芳香族環、炭素数 3～29 のヘテロ環、炭素数 1～29 のアルキル基、ハロゲン原子、アミノ基等が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

R^2 の好適な例としては、炭素数 1～24 の置換基を有していてもよいフェニレン基、炭素数 1～30、好ましくは炭素数 1～20 の脂肪族アルキレン基、芳香族環を有する炭素数 7～30 のアルキレン基及びヘテロ環を有する炭素数 4～30 のアルキレン基が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

また、 R^2 の好適な例としては、エチレンオキサイド基、(イソ)プロピレンオキサイド基、テトラメチレンオキサイド基、ヘプタメチレンオキサイド基、ヘキサメチレンオキサイド基及びこれらアルキレンオキサイドの 1 種以上の組合せからなる炭素数 2～7 のアルキレンオキサイド基やフェニレンオキサイド基が挙げられる。

【 0 0 3 4 】

R^3 の代表例としては、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 6～30 の芳香族環、置換基を有していてもよい炭素数 3～30 のヘテロ環、又は置換基を有していてもよい炭素数 1～30 のアルキル基が挙げられる。置換基としては、炭素数 6～29 の芳香族環、炭素数 4～29 のヘテロ環、ハロゲン原子、アミノ基等が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

R^3 の好適な例としては、水素原子、フェニル基、炭素数 1～30、好ましくは炭素数 1～20 の脂肪族アルキル基、芳香族環を有する炭素数 7～30 のアルキル基

及びヘテロ環を有する炭素数4～30のアルキル基が挙げられる。

【0036】

R^3 のより好適な例としては、水素原子、メチル基、エチル基、（イソ）プロピル基、（イソ）ブチル基、（イソ）ペンチル基、（イソ）ヘキシル基等の炭素数1～6のアルキル基、フェニル基等が挙げられる。

p は1～60の数であるが、中でも1～30の数が好ましい。

【0037】

（e）成分の具体例としては、メトキシポリエチレングリコール（1～30：式（I）中のpの値を示す。以下同じ）（メタ）アクリレート、メトキシポリテトラメチレングリコール（1～30）（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコール（1～30）（メタ）アクリレート、（イソ）プロポキシポリエチレングリコール（1～30）（メタ）アクリレート、ブトキシポリエチレングリコール（1～30）（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（1～30）（メタ）アクリレート、メトキシ（エチレングリコール・プロピレングリコール共重合）（1～30、その中のエチレングリコール：1～29）（メタ）アクリレート等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は2種以上を混合して使用することができる。これらの中では、メトキシポリエチレングリコール（1～30）（メタ）アクリレートが好ましい。なお、本明細書における「（メタ）アクリレート」は、アクリレート又はメタクリレートを示す。また、「（イソ）プロポキシ」は、n-プロポキシ又はイソプロポキシを示す。

【0038】

イオン性モノマーと共重合可能なモノマーは、所望の目的に応じて、イオン性モノマーと共重合させればよい。

【0039】

例えば、吐出性を向上させる場合には、水酸基含有モノマー及びアルキレンオキサイド基含有モノマーからなる群より選ばれた1種以上を用いることができる。この場合、かかるモノマーの量は、吐出性、耐水性及び定着性の観点から、イオン性ポリマー中における含量が0.5～80重量%、好ましくは2～50重量%であることが望ましい。

【0040】

着色剤の定着を向上させる場合には、スチレン系モノマー及び（メタ）アクリル酸エステルモノマーからなる群より選ばれた1種以上を用いることができる。この場合、かかるモノマーの量は、吐出性、耐水性及び定着性の観点から、イオン性ポリマー中における含量が5～90重量%、好ましくは10～70重量%であることが望ましい。

【0041】

イオン性モノマーは、未中和物を重合後、イオン性モノマー成分を中和してもよく、また予めモノマーの段階で中和し、その後重合に供してもよい。カチオン性モノマー成分の中和剤に用いる酸としては、有機酸、無機酸のいずれも使用できるが、例えば酢酸、メトキシ酢酸、プロピオン酸、グルコン酸、グリコール酸、グリセリンモノカルボン酸、乳酸、ポリエチレンオキサイド($n=2\sim30$)モノカルボン酸等の1価の酸が挙げられる。中和度30モル%以内であれば、マロン酸、グリセリンジカルボン酸、ポリエチレンオキサイド($n=2\sim30$)のジカルボン酸が用いられ、グリセイリンジカルボン酸、ポリエチレンオキサイド($n=2\sim30$)のジカルボン酸が好ましく用いられる。それらの中では、酢酸、メトキシ酢酸、プロピオン酸、グルコン酸、グリコール酸、グリセリンモノカルボン酸及び乳酸が分散安定性及び吐出性の観点から好ましい。無機酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、亜硝酸等が挙げられる。また、アニオン性モノマー成分の中和剤としては、トリエチルアミン、トリメチルアミン等の3級アミン類、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。中和度は、特に限定されないが、保存安定性の観点から、イオン性モノマー成分に対して100モル%であることが望ましい。

【0042】

着色剤としては、顔料、染料等が挙げられる。

【0043】

着色剤とイオン性ポリマーを一体化させずに、別々に水性インク組成物中に含有させる場合には、着色剤として水溶性染料又は顔料水分散体が用いられ、イオン性ポリマーとして水溶性ポリマー及び／又はポリマーエマルジョンが用いられ

る。このポリマーエマルジョンは、顔料及び／又は染料を含有する場合がある。

【 0 0 4 4 】

着色剤とイオン性ポリマーを一体化して含有させる場合には、顔料及び／又は染料を含有する水不溶性ポリマー水分散体が用いられる。この場合は、水不溶性ポリマーがイオン性ポリマーである。この水不溶性ポリマー水分散体は、顔料及び／又は染料を含有するポリマーエマルジョンである。顔料及び／染料を含有する水不溶性ポリマー水分散体は、耐水性及び定着性の観点から好適に使用しうるものである。

【 0 0 4 5 】

顔料及び／又は染料を含有する水不溶性ポリマー水分散体には、更に、イオン性ポリマーである水溶性ポリマー及び／又はイオン性ポリマーであるポリマーエマルジョンを含有させることが、耐水性、耐マーカー性及び耐擦過性の向上の観点から好ましい。

【 0 0 4 6 】

顔料は、公知の無機顔料及び有機顔料のいずれも使用することができる。また、必要により、それらに体質顔料を併用することもできる。

【 0 0 4 7 】

無機顔料としては、カーボンブラック、金属酸化物、金属硫化物、金属塩化物等が挙げられ、特に黒色水性インクではカーボンブラックが好ましい。カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

有機顔料としては、アゾ顔料、ジアゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリノン顔料、ジオキサジン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、チオインジゴ顔料、アンソラキノン顔料、キノフタロン顔料等が挙げられる。体質顔料としては、シリカ、炭酸カルシウム、タルク等が挙げられる。

【 0 0 4 9 】

顔料水分散体は、顔料をアニオン性、カチオン性、ノニオン性、両性界面活性剤及び／又は水溶性ポリマーで分散させたもの又は自己分散型染料が挙げられる

。水溶性ポリマーとしては、前記のイオン性ポリマーが好ましい。

【0050】

染料は、特に制限されないが、水不溶性ポリマーに含有させるには、疎水性染料が好ましい。その例としては、油溶性染料、分散染料、塩基性染料等が挙げられる。これらの中では、油溶性染料及び分散染料がポリマー粒子中に良好に含有させることができることから好ましい。

【0051】

油性染料としては、特に限定されるものではないが、例えば、C.I.ソルベント・ブラック3、7、27、29、34；C.I.ソルベント・イエロー14、16、29、56、82；C.I.ソルベント・レッド1、3、8、18、24、27、43、51、72、73；C.I.ソルベント・バイオレット3；C.I.ソルベント・ブルー2、11、70；C.I.ソルベント・グリーン3、7；C.I.ソルベント・オレンジ2等が挙げられる。

【0052】

分散染料としては、特に限定されるものではないが、好ましい例としては、C.I.ディスパーズ・イエロー5、42、54、64、79、82、83、93、99、100、119、122、124、126、160、184:1、186、198、199、204、224、237；C.I.ディスパーズ・オレンジ13、29、31:1、33、49、54、55、66、73、118、119、163；C.I.ディスパーズ・レッド54、60、72、73、86、88、91、93、111、126、127、134、135、143、145、152、153、154、159、164、167:1、177、181、204、206、207、221、239、240、258、277、278、283、311、323、343、348、356、362；C.I.ディスパーズ・バイオレット33；C.I.ディスパーズ・ブルー56、60、73、87、113、128、143、148、154、158、165、165:1、165:2、176、183、185、197、198、201、214、224、225、257、266、267、287、354、358、365、368；C.I.ディスパーズ・グリーン6:1、9等が挙げられる。

【0053】

疎水性染料は、後述する水不溶性ポリマー微粒子中に効率的に封入させる観点から、有機溶媒に2 g/L以上、好ましくは20～500 g/L溶解することが望ましい。

【0054】

水溶性染料は、直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食用染料等が挙げられる。

【0055】

顔料又は染料を含有するポリマー粒子の水分散体に用いる水不溶性ポリマーとしては、ビニルポリマー、エステル系ポリマー、ウレタン系ポリマー等が挙げられる。これらポリマーの中では、ビニルポリマーが好ましい。

【0056】

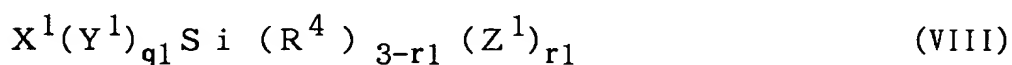
ビニルポリマーとしては、(a) 塩生成基含有モノマー〔以下、(a) 成分という〕と、(b) マクロマー〔以下、(b) 成分という〕と、(c) 塩生成基含有モノマー及びマクロマーと共重合可能なモノマー〔以下、(c) 成分という〕を含むモノマー混合物を共重合させてなるビニルポリマーが好ましく、さらにそのモノマー混合物に、(d) 水酸基含有モノマー〔以下、(d) 成分という〕及び(e) 前記式(I)で表されるモノマー〔以下、(e) 成分という〕を含むモノマー混合物を共重合させてなるビニルポリマーがより好ましい。

【0057】

(a) 成分としては、カチオン性モノマー、アニオン性モノマー等が挙げられ、カチオン性モノマー、アニオン性モノマーとしては前記のイオン性ポリマーと同じモノマーが挙げられる。これらの中ではN, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-(N', N'-ジメチルアミノプロピル)(メタ)アクリルアミド、ビニルピロリドン及びアクリル酸メタクリル酸が好ましい。

【0058】

(b) 成分としては、数平均分子量500～100000、好ましくは1000～10000の重合可能な不飽和基を有するモノマーであるマクロマーが挙げられる。その中では、式(VIII)：



(式中、 X^1 は重合可能な不飽和基、 Y^1 は2価の結合基、 R^4 はそれぞれ独立して水素原子、低級アルキル基、アリール基又はアルコキシ基、 Z^1 は500以上の数平均分子量を有する1価のシロキサンポリマーの残基、 q_1 は0又は1、 r

$_1$ は 1～3 の整数を示す)

で表されるシリコンマクロマー及び／又は片末端に重合性官能基を有するスチレン系マクロマーが好ましい。

【0059】

(b) 成分の数平均分子量は、溶媒として 1 mmol/L のドデシルジメチルアミン含有クロロホルムを用いたゲルクロマトグラフィーにより、標準物質としてポリスチレンを用いて測定される。

【0060】

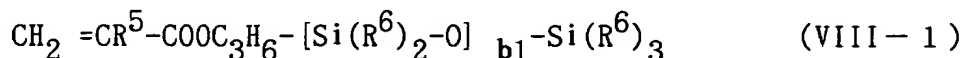
シリコンマクロマーは、インクジェットプリンターのヘッドの焦げ付きを防止する観点から、好適に使用しうるものである。

【0061】

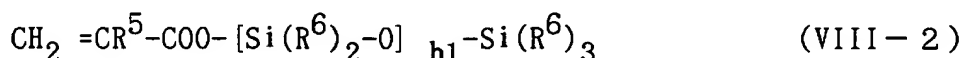
式(VIII)で表されるシリコンマクロマーにおいて、 X^1 としては、 $CH_2 = CH-$ 基、 $CH_2 = C(CH_3)-$ 基等の炭素数 2～6 の 1 価の不飽和炭化水素基が挙げられる。 Y^1 としては、 $-COO-$ 基、 $-COOC_{a1}H_{2a1}-$ 基 (a_1 は 1～5 の整数を示す)、フェニレン基等の 2 価の結合基が挙げられ、 $-COOC_3H_6-$ が好ましい。 R^4 としては、水素原子；メチル基、エチル基等の炭素数 1～5 の低級アルキル基；フェニル基等の炭素数 6～20 のアリール基、メトキシ基等の炭素数 1～20 のアルコキシ基等が挙げられ、これらの中ではメチル基が好ましい。 Z^1 は、好ましくは数平均分子量 500～5000 のジメチルシロキサンポリマーの 1 価の残基である。 q_1 は 0 又は 1 であるが、好ましくは 1 である。 r_1 は 1～3 の整数であるが、好ましくは 1 である。

【0062】

シリコンマクロマーの代表例としては、式 (VIII-1) :

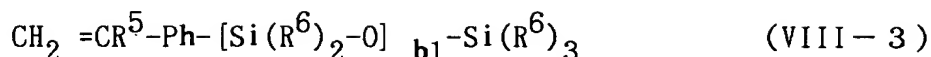


(式中、 R^5 は水素原子又はメチル基、 R^6 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1～5 の低級アルキル基、 b_1 は 5～60 の数を示す) で表されるシリコンマクロマー、式 (VIII-2) :



(式中、 R^5 、 R^6 及び b_1 は前記と同じ) で表されるシリコンマクロマー、

式 (VIII-3) :



(式中、Ph はフェニレン基、 R^5 、 R^6 及び b_1 は前記と同じ) で表されるシリコンマクロマー、式 (VIII-4) :

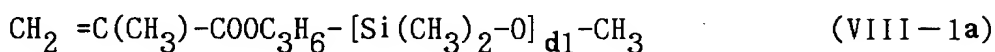


[式中、 R^5 は前記と同じ。E は式: $\text{-[Si(R}^5\text{)}_2\text{O]}_{c_1}\text{-Si(R}^5\text{)}_3$ 基 (R^5 は前記と同じ。 c_1 は 5~65 の数を示す) を示す]

で表されるシリコンマクロマー等が挙げられる。

【0063】

これらの中では、式 (VIII-1) で表されるシリコンマクロマーが好ましく、特に、式 (VIII-1a) :



(式中、 d_1 は 8~40 の数を示す)

で表されるシリコンマクロマーが好ましい。その例として、FM-0711 (チッソ (株) 製、商品名) 等が挙げられる。

【0064】

スチレン系マクロマーは、ビニルポリマーに顔料を十分に含有させる観点から、好適に使用しうるものである。

【0065】

スチレン系マクロマーとしては、片末端に重合性官能基を有するスチレン単体重合体又はスチレンと他のモノマーとの共重合体が挙げられる。これらの中では、片末端に重合性官能基としてアクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を有するものが好ましい。前記共重合体におけるスチレン含量は、顔料が十分にビニルポリマーに含有されるようにする観点から、60重量%以上、好ましくは70重量%以上であることが望ましい。前記他のモノマーとしては、アクリロニトリル等が挙げられる。

【0066】

(c) 成分としては、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、(イソ) プロピル (メタ) アクリレート、(イソ又はターシャリー) ブチ

ル（メタ）アクリレート、（イソ）アミル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、（イソ）オクチル（メタ）アクリレート、（イソ）デシル（メタ）アクリレート、（イソ）ドデシル（メタ）アクリレート、（イソ）ステアシル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル類；スチレン、ビニルトルエン、2-メチルスチレン、クロロスチレン等のスチレン系モノマー等が挙げられ、これらは、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。なお、前記（イソ又はターシャリー）及び（イソ）は、これらの基が存在している場合とそうでない場合の双方を意味し、これらの基が存在していない場合には、ノルマルを示す。

【0067】

なお、（c）成分は、印字濃度及び耐マーカ性向上の観点から、スチレン系モノマーを含んでいることが好ましい。スチレン系モノマーとしては、スチレン及び2-メチルスチレンが好ましく、これら単独で用いてもよく、併用してもよい。この場合、（c）成分におけるスチレン系モノマーの含有量は、印字濃度及び耐マーカ性向上の観点から、10～100重量%、好ましくは40～100重量%であることが望ましい。

【0068】

（d）成分としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（ $n=2\sim30$ ）（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール（ $n=1\sim15$ ）・プロピレングリコール（ $n=1\sim15$ ））（メタ）アクリレート等が挙げられる。それらの中では、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートが好ましい。

【0069】

（e）成分は、本発明の水性インク組成物の吐出安定性を高め、連続印字してもヨレの発生を抑制するという優れた効果を発現するものである。

【0070】

ビニルポリマーにおける（a）成分の含量は、得られる分散体の分散安定性の観点から、1～50重量%、好ましくは2～40重量%が望ましい。

【0071】

ビニルポリマーにおける（b）成分の含量は、インクジェットプリンターのヒーター面の焦げ付きを抑制する観点及び安定性の観点から、1～25重量%、好ましくは5～20重量%が望ましい。

【0072】

ビニルポリマーにおける（c）成分の含量は、インクジェットプリンターのヒーター面の焦げ付きを抑制する観点及び安定性の観点から、5～93重量%、好ましくは10～80重量%が望ましい。なお、スチレン系モノマーを含む（c）成分を用いる場合、ビニルポリマーにおける（c）成分の含量は、10～60重量%が好ましい。

【0073】

ビニルポリマーにおける（d）成分の含量は、吐出安定性及び印字濃度の観点から、5～40重量%、好ましくは7～20重量%が望ましい。また、（a）成分と（d）成分との合計含量は、水中での安定性及び耐水性の観点から、6～60重量%、好ましくは10～50重量%が望ましい。

【0074】

ビニルポリマーにおける（e）成分の含量は、吐出安定性及び連続印字した際のヨレの抑制の観点から、5～50重量%、好ましくは10～40重量%であることが望ましい。

【0075】

また、ビニルポリマーにおける（a）成分と（e）成分との合計含量は、水中での分散安定性及び吐出安定性の観点から、6～75重量%が好ましい。

【0076】

また、ビニルポリマーにおける（a）成分と（d）成分と（e）成分との合計含量は、水中での分散安定性及び吐出安定性の観点から、6～60重量%、好ましくは7～50重量%が望ましい。

【0077】

ビニルポリマーは、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の重合法により、モノマー混合物を共重合させることによって製造される。こ

これらの重合法の中では、溶液重合法が好ましい。

【0078】

溶液重合法で用いる溶媒としては極性有機溶媒が好ましく、水混和性有機溶媒を水と混合して用いることもできる。有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等の炭素数1～3の脂肪族アルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；酢酸エチル等のエステル類等が挙げられる。これらの中では、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン又はこれらと水との混合液が好ましい。

【0079】

なお、重合の際には、ラジカル重合開始剤を用いることができる。ラジカル重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスブチレート、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)等のアゾ化合物が好適である。また、t-ブチルペルオキシオクトエート、ジ-t-ブチルペルオキシド、ジベンゾイルオキシド等の有機過酸化物を使用することもできる。

【0080】

重合開始剤の量は、モノマー混合物に対して0.001～5モル%、特に0.01～2モル%であることが好ましい。

【0081】

なお、重合の際には、さらに重合連鎖移動剤を添加してもよい。重合連鎖移動剤の具体例としては、オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、メルカプトエタノール等のメルカプタン類；ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィド等のキサントゲンジスルフィド類；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド等のチウラムジスルフィド類；四塩化炭素、臭化エチレン等のハロゲン化炭化水素類；ペンタフェニルエタン等の炭化水素類；及びアクロレイン、メタクロレイン、アリルアルコール、2-エチルヘキシルチオグリコレート、ターピノーレン、 α -テルピネン、 γ -テル

ピネン、ジペンテン、 α -メチルスチレンダイマー、さらに9,10-ジヒドロアントラセン、1,4-ジヒドロナフタレン、インデン、1,4-シクロヘキサジエン等の不飽和環状炭化水素化合物；2,5-ジヒドロフラン等の不飽和ヘテロ環状化合物等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0082】

モノマー混合物の重合条件は、使用するラジカル重合開始剤、モノマー、溶媒の種類等によって異なるが、通常、重合温度は30～100℃、好ましくは50～80℃であり、重合時間は1～20時間である。また、重合雰囲気は、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気であることが好ましい。

【0083】

重合反応の終了後、反応溶液から再沈澱、溶媒留去等の公知の方法によって共重合体を単離することができる。また、得られた共重合体は、再沈澱を繰り返したり、膜分離、クロマトグラフ法、抽出法等により、未反応のモノマー等を除去して精製することができる。

【0084】

ポリマーの重量平均分子量は、3000～100000であることが、印刷後の耐久性及び分散安定性の点から好ましい。

【0085】

疎水性染料を含有するポリマー粒子の水分散体は、公知の乳化法によって製造することができる。例えば、ポリマー及び疎水性染料を有機溶媒に溶解させ、必要に応じて中和剤を加えてポリマー中の塩生成基をイオン化し、これに水を添加した後、必要に応じて分散機又は超音波乳化機を用いて分散を行ない、その有機溶媒を留去して水系に転相することによって得ることができる。

【0086】

また、顔料を含有させたポリマー粒子の水分散体を得る方法としては、ポリマーを有機溶媒に溶解させ、顔料、水、中和剤及び必要に応じて界面活性剤を加えて混練しペーストとした後、該ペーストを必要に応じて水で希釈し、有機溶媒を留去して水系にする方法が好ましい。

【 0 0 8 7 】

中和剤としては、塩生成基の種類に応じて公知の酸又は塩基を用いればよい。
酸及び塩基としては、カチオン性モノマー成分及びアニオン性モノマー成分の中和剤として挙げたものを用いることができる。

【 0 0 8 8 】

ポリマー粒子中の顔料又は染料の量は、印字濃度やポリマー粒子への含有のさせやすさの点で、ポリマーの固形分100 重量部に対して20～400 重量部が好ましい。

【 0 0 8 9 】

また、これら染料及び／又は顔料を含有したポリマー粒子の水分散体中のポリマー粒子の粒径は、分散安定性の観点から、0.01～0.5 μm であることが好ましい。

【 0 0 9 0 】

水性インク組成物における着色剤の含有量は、2価以上の多価酸を含む系で十分な印字濃度が得られるのであればよく、特に限定がない。通常、該含有量は、2～10重量%、好ましくは4～8重量%であることが望ましい。

【 0 0 9 1 】

なお、2価以上の多価酸を含む水性インク組成物において、印字濃度の向上の観点から、(a)成分がカチオン性モノマーであるビニルポリマーで顔料又は染料を含有させたポリマー粒子が好ましく用いられる。

【 0 0 9 2 】

本発明の水性インク組成物には、従来公知の各種添加剤、例えば多価アルコール類のような湿潤剤、分散剤、消泡剤、防黴剤及び／又はキレート剤、pH調整剤等を添加することができる。

【 0 0 9 3 】

【実施例】

各例中の部及び%は重量基準である。

【 0 0 9 4 】

製造例 1 (色材：カーボンブラック含有ポリマー粒子水分散体の調製)

(1) ポリマーの合成

機械式攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流管及び滴下漏斗を備えた 1 L 容のフラスコ内を十分に窒素ガス置換した後、スチレン45.0g、ラウリルメタクリレート17.0g、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート 45.0g、メトキシポリエチレングリコール (n=4)メタクリレート55.0g、スチレンマクロマー（東亜合成（株）製、商品名：AS-6）20.0g 及びメルカプトエタノール0.8gを仕込み、65℃に昇温した。

【0095】

次に、スチレン40.0g、ラウリルメタクリレート20.0g、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート 60.0g、メトキシポリエチレングリコール(n=4)メタクリレート70.0g、スチレンマクロマー（東亜合成（株）製、商品名：AS-6）20.0g、メルカプトエタノール7.2g、アゾビスジメチルバレロニトリル2.4g及びメチルエチルケトン18g の混合溶液を2.5 時間かけてフラスコ内に滴下した。

【0096】

滴下終了後、アゾビスジメチルバレロニトリル0.8g及びメチルエチルケトン18g の混合溶液を0.5 時間かけてフラスコ内に滴下した。65℃で1 時間熟成した後、アゾビスジメチルバレロニトリル0.8gを添加し、更に1 時間熟成した。

【0097】

反応終了後、フラスコ内に、メチルエチルケトン364gを添加し、濃度が50%のポリマー溶液800gを得た。

【0098】

得られたポリマー溶液の一部を、減圧下、105℃で2時間乾燥させ、溶媒を除去することによって単離し、標準物質としてポリスチレン、溶媒として1 mmol/Lのドデシルジメチルアミン含有クロロホルムを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより重量平均分子量を測定したところ、13000 であった。

【0099】

(2) カーボンブラック含有ポリマー粒子水分散体の調製

前記(1)で得られたポリマー溶液28g、カーボンブラック（キャボット(Cabot) 社製、商品名：Monarch880) 16g、1mol/Lの酢酸水溶液11.1g、メチルエチ

ルケトン20g 及びイオン交換水30g を十分に攪拌した後、3 本ロールミル〔（株）ノリタケカンパニー製、商品名：NR-84A〕を用いて20回混練した。

【0100】

得られたペーストをイオン交換水200gに投入し、十分に攪拌した後、エバポレーターを用いてメチルエチルケトン及び水を留去し、固形分量が20.0重量%のカーボンプラック含有ポリマー粒子水分散体160gを得た。ポリマー粒子の平均粒径は、コールターカウンターN4（コールター社製、商品名）を用いて測定した結果、133nm であった。

【0101】

製造例2（カチオン性ポリマーエマルジョンの調製）

前記製造例1-(1)と同様の方法により、重量平均分子量が16000 のスチレンーラウリルメタクリレート-N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート=40/15/45（重量比）のポリマー50%メチルエチルケトン溶液を得た。この溶液28g に1mol/Lの酢酸水溶液40.0g を加えてポリマーの塩生成基を中和し、これにイオン交換水200gを加え、攪拌した後、マイクロフルイダイザー（マイクロフルイダイザー社製）を用いて、30分間乳化した。

【0102】

得られた乳化物から減圧下、60℃で有機溶媒を除去し、更に水を除去することにより濃縮し、固形分濃度が20重量%のカチオン性ポリマーエマルジョンを得た。ポリマーエマルジョンの平均粒径は、コールターカウンターN4（コールター社製、商品名）を用いて測定した結果、96nmであった。

【0103】

製造例3（カチオン性ポリマー水溶液の調製）

前記製造例1-(1)と同様の方法により、重量平均分子量が7000のスチレンーN, N-ジメチルアミノエチルメタクリート=40/60（重量比）のポリマー50%メチルエチルケトン溶液を得た。この溶液28g に1mol/Lの酢酸水溶液53.3g を加えてポリマーの塩生成基を中和し、これにイオン交換水200gを加え攪拌した。

【0104】

得られた溶液から減圧下、60℃で有機溶媒を除去し、更に水を除去すること

により濃縮し、固形分濃度が 2 0 重量%のカチオン性ポリマー水溶液を得た。

【 0 1 0 5 】

実施例 1

2-ピロリドン10g、グリセリン5g、ポリエチレングリコール (Mw=1000)5g、イソプロパノール1g、イオン交換水41g 及び色材として製造例 1 で得られたカーボンプラック含有ポリマー粒子水分散体30g を混合した後、20%マロン酸水溶液をインクのPHが4.0 になるように添加した。得られた混合液を平均孔径が0.8 μm のメンブランフィルター (富士写真フィルム (株) 製、商品名: ディスクカプセルCAL80) で濾過し、水性インク組成物を得た。

【 0 1 0 6 】

実施例 2

実施例 1 において、インクの pH を調整するのに20%マロン酸水溶液の代わりに20%ポリエチレングリコールジカルボン酸 (Mw=400) 水溶液を用いた他は、実施例 1 と同様にして水性インク組成物を得た。

【 0 1 0 7 】

実施例 3

実施例 1 において、インクの pH を調整するのに、まず20%酢酸水溶液で pH を 4.5 にし、その後20%マロン酸水溶液で pH を 3.8 にした以外は、実施例 1 と同様にして水性インク組成物を得た。

【 0 1 0 8 】

実施例 4

製造例 2 で得られたカチオン性ポリマーエマルジョン 3 g をインクの pH を調整する前にさらに添加した以外は、実施例 1 と同様にして水性インク組成物を得た。

【 0 1 0 9 】

実施例 5

製造例 3 で得られたカチオン性ポリマー水溶液 3 g をインクの pH を調整する前にさらに添加した以外は、実施例 1 と同様にして水性インク組成物を得た。

【 0 1 1 0 】

比較例 1

実施例 1 において、インクの pH を調整するのに 20% マロン酸水溶液の代わりに 20% 酢酸水溶液を用いた他は、実施例 1 と同様にして水性インク組成物を得た。

【0 1 1 1】

<評価方法>

(1) 印字濃度

市販の HEWLETT PACKARD 社製のバブルジェットプリンター (Desk Jet-720C) を用いて、P P C 用再生紙 (日本加工製紙 (株) 製) にベタ印字し、室温にて 24 時間自然乾燥させた後、その光学濃度をマクベス濃度計 R D 918 (マクベス社製) で測定した。

【0 1 1 2】

(2) 吐出性

前記印字濃度を調べる際に使用したプリンター及び再生紙を用い、連続印刷により、A4 ベタ印字 10 枚を作製した後、文書、ベタパターン及び罫線を含むテスト文書を印字し、吐出性を評価した。その評価基準は、以下のとおりである。

【0 1 1 3】

(評価基準)

- ◎ : シャープでハッキリとした文字、均一なベタ印刷、及びよれのない罫線印刷の 3 項目をいずれも満足する場合
- : シャープでハッキリとした文字、均一なベタ印刷、及びよれのない罫線印刷の 3 項目をいずれもほぼ満足する場合
- △ : シャープでハッキリとした文字、均一なベタ印刷、及びよれのない罫線印刷のうち、1 項目を満足しない場合
- × : シャープでハッキリとした文字、均一なベタ印刷、及びよれのない罫線印刷のうち、2 項目以上を満足しない場合

【0 1 1 4】

(3) 耐水性

上記プリンターを用い、P P C 用再生紙にベタ印字し、1 時間乾燥させた後、

静水中に垂直に10秒間浸漬し、そのまま垂直に引き上げた。25℃にて自然乾燥させた後印字濃度を測定した。ベタ印字した直後の印字濃度に対する浸漬後の印字濃度の残存率を求め、下記基準で耐水性を評価した。

【0115】

(評価基準)

- ◎：残存率95%以上
- ：残存率90%以上95%未満
- △：残存率70%以上90%未満
- ×：残存率70%未満。

【0116】

(4) 耐マーカ性

上記プリンターを用い、PPC用再生紙にテキスト印字し、6時間後、市販の水性蛍光ペンでなぞった場合の印字サンプルの汚れ度合いを目視により下記基準で評価した。

【0117】

(評価基準)

- ◎：蛍光ペンでなぞっても尾引き等汚れがない
- ：蛍光ペンでなぞると尾引きするが、実用上問題がないレベル
- ×：蛍光ペンでなぞると尾引きが発生し、汚れがひどい。

【0118】

(5) 耐擦過性

上記プリンターを用い、PPC用再生紙にベタ印字し、1日乾燥させた後、指で強く印字面を擦った。その印字のとれ具合を下記基準で評価した。

【0119】

(評価基準)

- ◎：ほとんど印字はとれず、周りが黒くならない
- ：印字が擦りとられ、少し周りが黒くなるが、実用上問題ないレベル
- ×：かなり印字が擦りとられ、周りがひどく黒くなり、指も相当汚れる

【0120】

【表 1】

	印字濃度	吐出性	耐水性	耐マ-カー性	耐擦過性
実施例 1	1. 5 0	○	○	○	○
実施例 2	1. 4 9	○	○	○	○
実施例 3	1. 4 7	○	○	○	○
実施例 4	1. 4 6	○	◎	◎	◎
実施例 5	1. 4 6	◎	○	○	○
比較例 1	1. 2 3	○	○	○	○

【0 1 2 1】

表 1 に示された結果から、各実施例で得られた水性インク組成物は、印字濃度、吐出性、耐水性、耐マ-カー性及び耐擦過性に優れたものであることがわかる。

【0 1 2 2】

【発明の効果】

本発明の水性インク組成物は、印字濃度、吐出性、耐水性、耐マ-カー性及び耐擦過性に優れたものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

印字濃度、耐水性、耐マーカー性及び耐擦過性に優れた水性インク組成物を提供すること。更に、吐出性に優れたインクジェット記録用水系インクを提供すること。

【解決手段】

2価以上の多価酸、イオン性ポリマー及び着色剤を含有する水性インク組成物

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000918]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

氏 名 花王株式会社